

? t 6/5/1

6/5/1

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0005195541

WPI Acc no: 1990-186891/199025

XRAM Acc no: C1990-080988

Substd. methoxy or methylthio-2-alkyl-pyridazinone cpds. - useful as pesticides, esp. against insects and acarids

Patent Assignee: BAYER AG (FARB); WEISSMULLER J (WEIS-I)

Inventor: STENDEL W; TIETJEN K G; WACHENDORF U; WACHENDORFF-NEUMANN U; WEISSMULLE J; WEISSMULLER J

Patent Family (7 patents, 15 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
EP 373425	A	19900620	EP 1989122112	A	19891130	199025	B
AU 198946142	A	19900621				199031	E
CA 2005155	A	19900613				199035	E
BR 198906414	A	19900828				199039	E
ZA 198909461	A	19900926	ZA 19899461	A	19891212	199044	E
JP 2262563	A	19901025	JP 1989321567	A	19891213	199049	E
US 5004744	A	19910402	US 1989440544	A	19891122	199116	E

Priority Applications (no., kind, date): DE 3841850 A 19881213; DE 3923659 A 19890718

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
EP 373425	A	EN			
Regional Designated States,Original		BE CH DE ES FR GB IT LI NL			
CA 2005155	A	EN			
BR 198906414	A	PT			
ZA 198909461	A	EN			

Alerting Abstract EP A

5-substd. methoxy or methylthio-pyridazin-3-one derivs. of formula (I) are new. In (I) R1 = alkyl, haloalkyl or (all opt. substd) cycloalkyl, cycloalkylalkyl or aralkyl; R2 = halo or alkyl; R3 and R4 = H or alkyl; R5-R9 = H, halo, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio or haloalkylthio; X = O or S; Z = CH=CH, CH2O, O or S.

Also new are the intermediate 3-hydroxymethyl-benzopyrans of formula (Va) where R'5-R'9 = H, halo or 1-4C alkyl, alkoxy or alkylthio (all opt. substd. by 1-9 halo).

USE/ADVANTAGE - (I) are pesticides with better activity (including ovicidal activity) against insects and acarids parasitic on plants and animals than known cpds. of similar structure. They are also effective against nematodes and the fungus *Pyricularia oryzae*, and can be used in agriculture, veterinary medicine, forestry, materials protection and hygiene applications. (I) are active against normally

sensitive and resistant pests, have good residual activity in wood and clay, and are stable to alkali on white-washed surfaces.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: SUBSTITUTE; METHOXY; METHYLTHIO; ALKYL; PYRIDAZINONE; COMPOUND; USEFUL; PEST; INSECT; ACARID

(51) Int. Cl. ⁵
C 0 7 D 237/16
A 0 1 N 43/58
C 0 7 D 237/18
311/58
405/12

識別記号

F I

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全27頁) (30) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平1-321567	(71) 出願人	999999999 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト D E
(22) 出願日	平成1年(1989)12月13日	(72) 発明者	ヨアヒム・バイスミュラー *
(31) 優先権主張番号	P 3 8 4 1 8 5 0 . 9	(72) 発明者	クラウス・ギュンター・テイーティエン *
(32) 優先日	1988年12月13日	(72) 発明者	ビルヘルム・シュテンデル *
(33) 優先権主張国	西ドイツ (D E)	(72) 発明者	ウルリケ・バヘンドルフ・ノイマン *
(31) 優先権主張番号	P 3 9 2 3 6 5 9 . 5		
(32) 優先日	1989年7月18日		
(33) 優先権主張国	西ドイツ (D E)		

(54) 【発明の名称】置換されたピリダジノン類

(57) 【要約】

【目的】植物に損害を与え、そして温血動物に寄生する昆虫及びダニに対する良好な殺虫活性を示し、そして加えて良好な殺卵作用を有する新規な置換されたピリダジノンを提供する

【効果】植物によりよく耐えられ、温血動物に対する好ましい水準の毒性を有しそして農業、林業、貯蔵製品及び材料の保護において、そして衛生分野において遭遇する動物性有害生物、好ましくは節足動物及び線虫並びに殊に昆虫、ダニの防除用に使用できる

【産業上の利用分野】有害生物防除剤に関する

【特許請求の範囲】

請求の範囲テキストはありません。

【発明の詳細な説明】

詳細な説明テキストはありません。

【図面の簡単な説明】

図面の簡単な説明テキストはありません。

⑤ Int. Cl.³C 07 D 237/16
A 01 N 43/58
C 07 D 237/18

識別記号

B

庁内整理番号

6529-4C
8930-4H
6529-4C※

④ 公開 平成2年(1990)10月25日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全27頁)

④ 発明の名称 置換されたピリダジノン類

① 特 願 平1-321567

② 出 願 平1(1989)12月13日

優先権主張 ③ 1988年12月13日 ④ 西ドイツ(DE) ⑤ P3841850.9

- ⑥ 発 明 者 ヨアヒム・バイスミュラー
ドイツ連邦共和国デー4019モンハイム・カルル-ラングハンス-シュトラッセ 53
- ⑦ 発 明 者 クラウス・ギュンター・ティーティエン
ドイツ連邦共和国デー4018ランゲンフェルト・アムアルテンプロイツヒ 64アー
- ⑧ 発 明 者 ビルヘルム・シュテンデル
ドイツ連邦共和国デー5600ブツベルタール1・インデンビルケン 55
- ⑨ 出 願 人 バイエル・アクチエン・ゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国レーフェルクレーゼン(番地なし)
- ⑩ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉
最終頁に続く

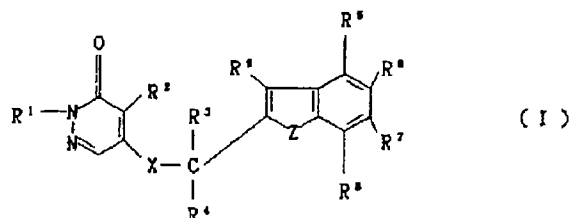
明 細 書

1. 発明の名称

置換されたピリダジノン類

2. 特許請求の範囲

1. 一般式(I)

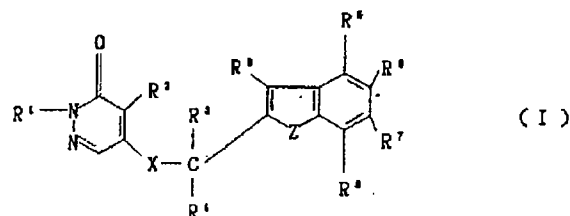


式中、R¹はアルキルまたはハロゲノアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルアルキルを表わすか、或いは随時置換されていてもよいアラルキルを表わし、R²はハロゲンまたはアルキルを表わし、R³及びR⁴は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は相互に独立して各々水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲノアル

キル、アルコキシ、ハロゲノアルコキシ、アルキルチオまたはハロゲノアルキルチオを表わし、Xは酸素または硫黄を表わし、そしてZは式-CH=CH-、-CH₂-O-、-O-または-S-の基を表わす、

の置換されたピリダジノン類。

2. 一般式(I)



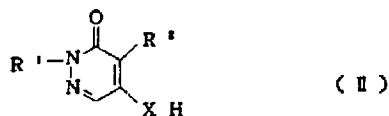
式中、R¹はアルキルまたはハロゲノアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルアルキルを表わすか、或いは随時置換されていてもよいアラルキルを表わし、R²はハロゲンまたはアルキルを表わし、R³及びR⁴は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、

R^1, R^2, R^3, R^4 及び R^5 は相互に独立して
各々水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲノアル
キル、アルコキシ、ハロゲノアルコキシ、アル
キルチオまたはハロゲノアルキルチオを表わし、
 X は酸素または硫黄を表わし、そして

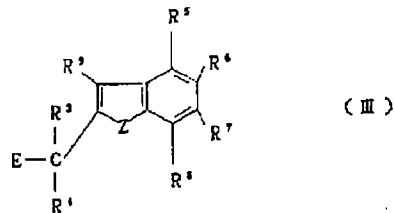
Z は式 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$
または $-\text{S}-$ の基を表わす、

の置換されたピリダジノン類を製造する方法であ
つて、

(a) 式(II)



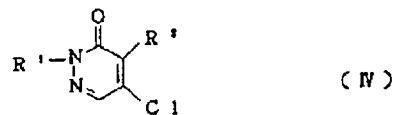
式中、 X 、 R^1 及び R^2 は上記の意味を有する、
の5-ヒドロキシまたは5-メルカプトピリダ
ジノン類を適当ならば希釈剤の存在下及び適当な
らば反応補助剤の存在下で、式(III)



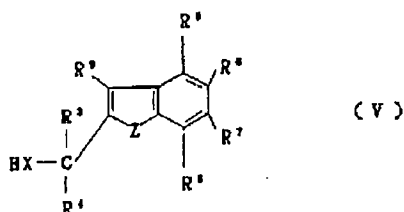
式中、 E は電子吸引性脱離基を表わし、そして
 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 及び Z は
上記の意味を有する、

のアルキル化剤と反応させるか、または

(b) 式(IV)



式中、 R^1 及び R^2 は上記の意味を有する、
の5-クロロピリダジノン類を、適当ならば希釈
剤の存在下及び適当ならば反応補助剤の存在下、
で式(V)



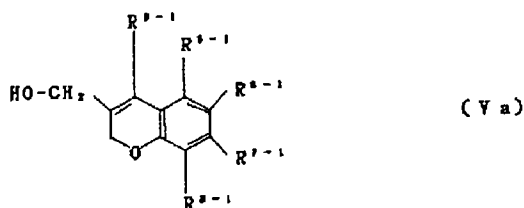
式中、 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 、
 X 及び Z は上記の意味を有する、

のアラルキルアルコール類またはアラルキルチオ
ール類と反応させることを特徴とする方法。

3. 少なくとも1つの式(I)の置換されたピリ
ダジノン類を含むことを特徴とする、殺虫剤。

4. 式(I)の置換されたピリダジノン類を動物
性有害生物及び/またはその生育地に作用させる
ことを特徴とする、動物性有害生物の防除方法。

5. 式(Va)



式中、 $R^{1-1}, R^{2-1}, R^{3-1}, R^{4-1}$ 及び R^{5-1}
は相互に独立して各々の場合に水素、ハロゲン
例えば好ましくはフッ素、塩素または臭素；各
々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且
つ各々の場合に炭素原子1~4個を有するアル
キル、アルコキシまたはアルキルチオ例えば好
ましくはメチル、エチル、 n -、 i -、 s -も
しくは t -ブチル、メトキシエトキシまたはメ
チルチオ；並びに各々の場合に直鎖状もしくは
分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1
~4個及び各々の場合に同一もしくは相異なる
ハロゲン原子1~9個を有するハロゲノアルキ
ル、ハロゲノアルコキシまたはハロゲノアルキ
ルチオ例えば好ましくはトリフルオロメチル、
トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシま
たはトリフルオロメチルチオを表わすが；但し
置換基はすべて同時には水素を被置換しない、

のアルコール類。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な置換されたピリダジノン、その

複数の製造方法及びその有害生物防除剤 (pesticide) としての使用に関する。

ある種の置換されたピリダジノン例えば化合物 2-*tert*-ブチル-4-クロロ-5-[2-[4-(3,3-ジメチルブチル)-2,6-ジクロロフェノキシ]-エチルチオ]-ピリダジノン(2H)-3-オン、化合物 2-*tert*-ブチル-4-クロロ-5-(4-*tert*-ブチルフェニルメチルチオ)-3(2H)-ピリダジノンまたは化合物 2-*tert*-ブチル-4-クロロ-5-[2-(4-メチル-2,6-ジクロロフェノキシ)-エチルチオ]-ピリダジノン(2H)-3-オンが有害生物(pest)に対する良好な活性、殊に良好な殺虫(insecticidal)、殺ダニ(acaricidal)、殺線虫(nematicidal)及び殺菌・殺カビ(fungicidal)活性を有することは公知である(例えばヨーロッパ特許第232,825号及び同第134,439号参照)。

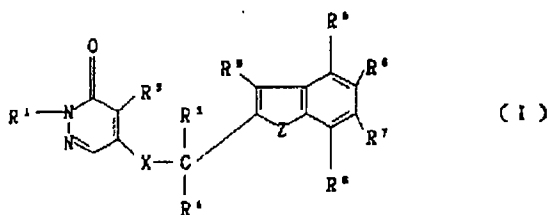
しかしながら、これら従来公知の化合物の効果の程度及び効果の期間は、殊にある生物に対して

Xは酸素または硫黄を表わし、そして

Zは式-CH=CH-、-CH₂-O-、-O-または-S-の基を表わす、

の新規な置換されたピリダジノンが見い出された。

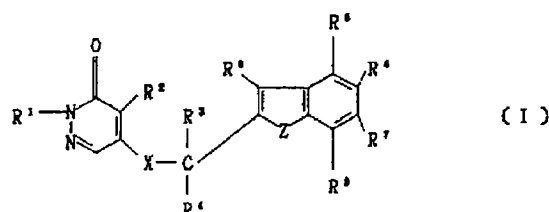
更に一般式(I)



式中、R¹はアルキルまたはハロゲノアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルアルキルを表わすか、或いは随時置換されていてもよいアラルキルを表わし、R²はハロゲンまたはアルキルを表わし、R³及びR⁴は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は相互に独立して各々水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲノアル

キル、または低い施用濃度で用いる場合にすべての施用分野で全く満足できるものとは限らない。

一般式(I)



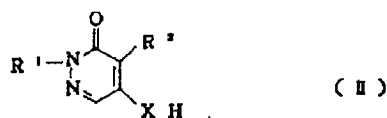
式中、R¹はアルキルまたはハロゲノアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルアルキルを表わすか、或いは随時置換されていてもよいアラルキルを表わし、R²はハロゲンまたはアルキルを表わし、R³及びR⁴は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は相互に独立して各々水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲノアルキル、アルコキシ、ハロゲノアルコキシ、アルキルチオまたはハロゲノアルキルチオを表わし、

キル、アルコキシ、ハロゲノアルコキシ、アルキルチオまたはハロゲノアルキルチオを表わし、Xは酸素または硫黄を表わし、そして

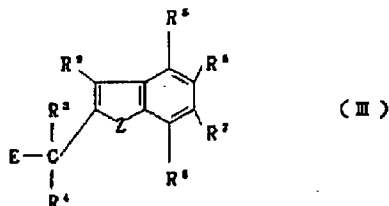
Zは式-CH=CH-、-CH₂-O-、-O-または-S-の基を表わす、

の新規な置換されたピリダジノンが、

(a) 式(II)



式中、X、R³及びR⁴は上記の意味を有する、の5-ヒドロキシーまたは5-メルカプトピリダジノンを適当ならば希釈剤の存在下及び適当ならば反応補助剤の存在下で式(III)

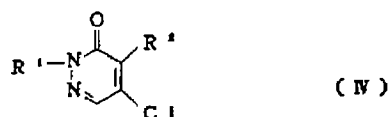


式中、Eは電子吸引性脱離基を表わし、そして

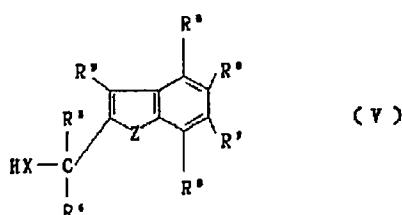
R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及びZは上記の意味を有する、

のアルキル化剤と反応させるか、または

(b) 式(IV)



式中、 R^3 及び R^4 は上記の意味を有する、
の5-クロロピリダジノンを通当ならば希釈剤の存在下及び通当ならば反応補助剤の存在下で式(V)



式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、
X及びZは上記の意味を有する、
のアラルキルアルコールまたはアラルキルチオールと反応させる場合に得られることが見いだされ

式(I)は本発明による置換されたピリダジノンの一般的定義を与える。好適な式(I)の化合物は R^1 が炭素原子1〜8個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを表わすか、炭素原子1〜6個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲンアルキルを表わすか、或いは各々随時同一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよく、各々の場合にシクロアルキル部分における適当な置換基には炭素原子1〜4個を有するアルキルまたはハロゲンがある炭素原子3〜7個を有するシクロアルキルまたはシクロアルキル部分に炭素原子3〜7個及び直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル部分に炭素原子1〜4個を有するシクロアルキルアルキルを表わし； R^1 が更にアリール部分に炭素原子6〜10個及び直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル部分に炭素原子1〜4個を有し、且つ随時同一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよく、その際に適当なアリール置換基にはハロゲン、シアノ、ニトロ、各々の場合

た。

最後に、一般式(I)の新規な置換されたピリダジノンが有害生物に対する良好な活性、殊に良好な殺虫、殺ダニ及び殺卵(ovicidal)活性を有することが見いだされた。

驚くべきことに、本発明による置換されたピリダジノンは化学的に類似のタイプの作用の化合物である従来公知の置換されたピリダジノン例えば化合物2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-[2-[4-(3,3-ジメチルブチル)-2,6-ジクロロフェノキシ]-エチルチオ]-ピリダジン-(2H)-3-オン、化合物2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-(4-*t*-ブチルフェニルメチルチオ)-3(2H)-ピリダジノンまたは化合物2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-[2-(4-メチル-2,6-ジクロロフェノキシ)-エチルチオ]-ピリダジン-3(2H)-オンよりかなり良好な、植物に損害を与え、そして温血動物に寄生する昆虫及びダニに対する殺虫活性を示し、そして加えて良好な殺卵作用を有する。

に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々の炭素原子1〜4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ、或いは各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1〜4個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1〜9個を有するハロゲンアルキル、ハロゲンアルコキシまたはハロゲンアルキルチオを表わし、 R^2 がフッ素、塩素、臭素またはヨウ素を表わすか、或いは炭素原子1〜4個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを表わし、 R^3 及び R^4 が相互に独立して各々水素を表わすか、或いは炭素原子1〜4個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを表わし、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 が相互に独立して各々水素またはハロゲンを表わすか、各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1〜4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオを表わすか、或いは各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1〜4個を有し、且つ各々同一もしくは相異なるハロゲン原子を有するハロゲンアルキル、ハロゲンアルコキシまたはハロ

ゲノアルキルチオを表わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ の基を表わすものである。

殊に好適な式(I)の化合物は R^1 がメチル、エチル、 n -もしくは i -プロピルまたは n -、 i -、 s -もしくは t -ブチルを表わすか、直鎖状もしくは分枝鎖状のペンチルを表わすか、直鎖状もしくは分枝鎖状のヘキシルを表わすか、炭素原子1~4個及びフッ素原子1~5個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のフルオロアルキルを表わすか、各々随時フッ素、塩素、メチル及び/またはエチルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1~5置換されていてもよいシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロプロピルメチル、シクロプロピルエチル、シクロプロピルプロピルまたはシクロヘキシルメチルを表わすか、或いは随時同一もしくは相異なる置換基で1~3置換されていてもよく、その際に適当な置換基にはフッ素、塩素、臭素、シアノ、ニト

ブチル、 i -アミル、 t -アミル、ジフルオロー t -ブチルまたはトリフルオロー t -ブチルを表わすか、シクロペンチルまたはシクロヘキシルを表わすか、各々随時フッ素、塩素及び/またはメチルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1~5置換されていてもよいシクロプロピルメチルまたはシクロプロピルエチルを表わすか、或いは随時フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、メトキシ、メチルチオ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1または2置換されていてもよいベンジルを表わし、 R^2 が塩素、臭素、メチルまたはエチルを表わし、 R^2 及び R^3 が相互に独立して各々水素またはメチルを表わし、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が相互に独立して各々水素、フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、トリフルオロメトキシ、 n -、 i -、 s -もしくは t -ブチル、トリフルオロメチル、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、メトキシまたはエトキ

シ、メチル、エチル、 n -もしくは i -プロピル、 n -、 i -、 s -もしくは t -ブチル、メトキシ、エトキシ、 n -もしくは i -プロポキシ、メチルチオ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオがあるベンジルを表わし、 R^2 がフッ素、塩素、臭素、メチル、エチルまたは n -もしくは i -プロピルを表わし、 R^2 及び R^3 が相互に独立して各々水素、メチルまたはエチルを表わし、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が相互に独立して各々水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、メチル、エチル、 n -もしくは i -プロピル、 n -、 i -、 s -もしくは t -ブチル、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、メトキシ、エトキシまたはメチルチオを表わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ を表わすものである。

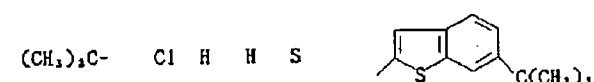
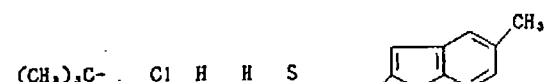
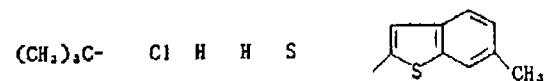
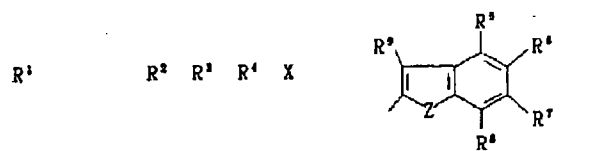
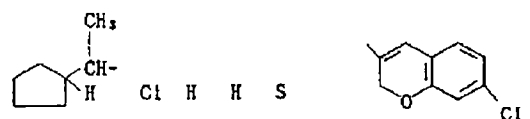
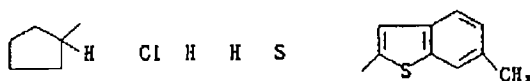
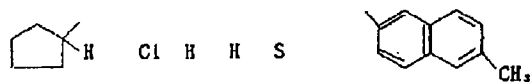
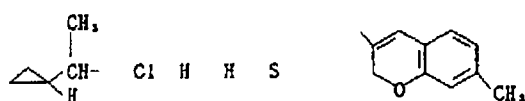
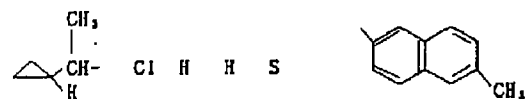
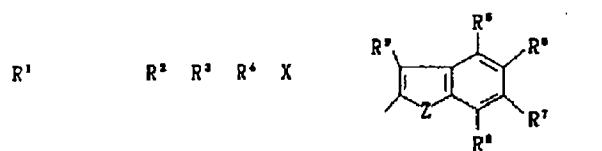
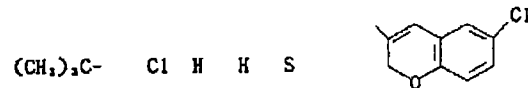
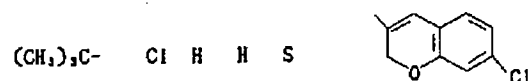
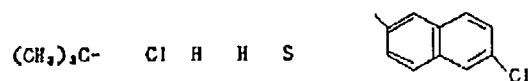
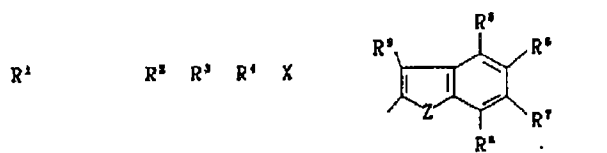
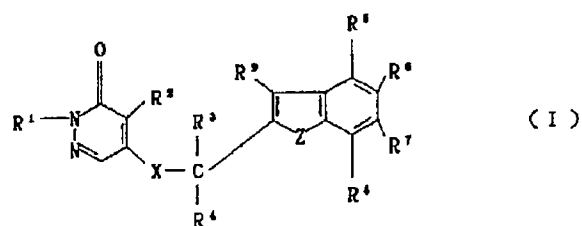
極めて殊に好適な式(I)の化合物は R^1 がメチル、エチル、 i -プロピル、 i -ブチル、 t -

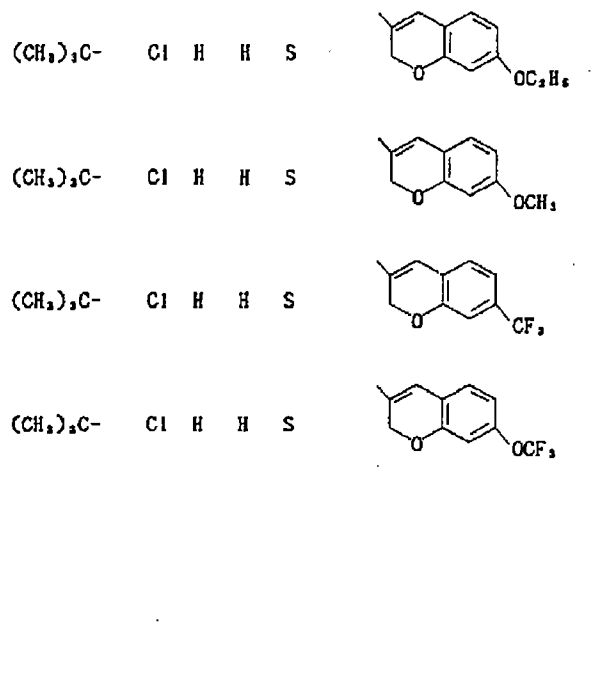
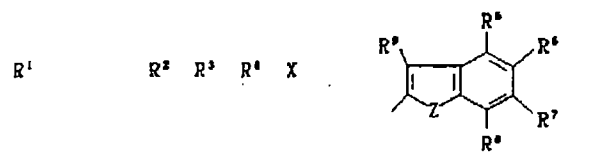
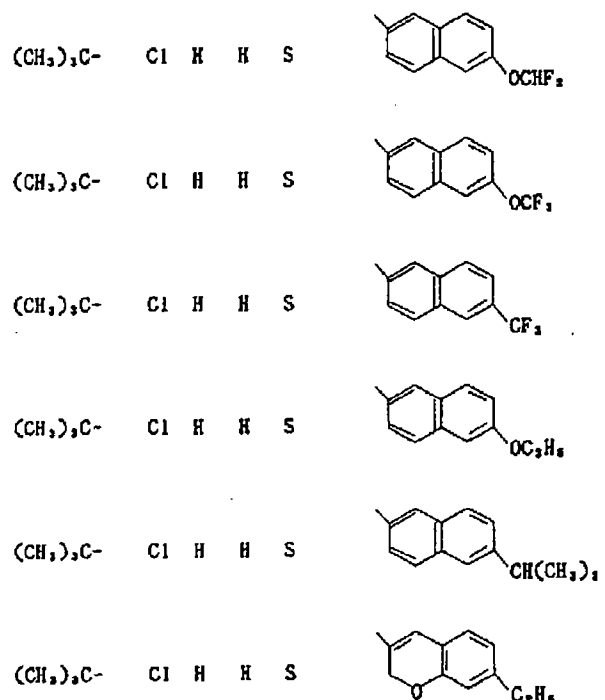
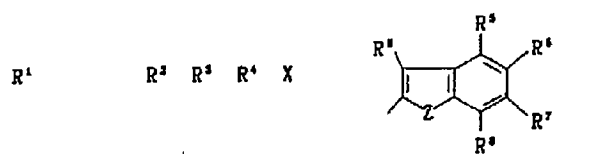
シを表わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ を表わすものである。

殊に好適な式(I)の化合物は R^1 がメチル、エチル、 i -プロピル、 i -ブチル、 t -ブチル、 i -アミル、 t -アミル、ジフルオロー t -ブチルもしくはトリフルオロー t -ブチル、またはシクロペンチルもしくはシクロヘキシル、または各々の場合に随時フッ素、塩素及び/またはメチルからの同一もしくは相異なる置換基で1~5置換されていてもよいシクロプロピルメチルもしくはシクロプロピルエチル、或いは随時フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、メトキシ、メチルチオ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオからの同一もしくは相異なる置換基で1または2置換されていてもよいベンジルを表わし、 R^2 が塩素、臭素、メチルまたはエチルを表わし、 R^2 及び R^3 が相互に独立して各々の場合に水素またはメチルを表わし、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7

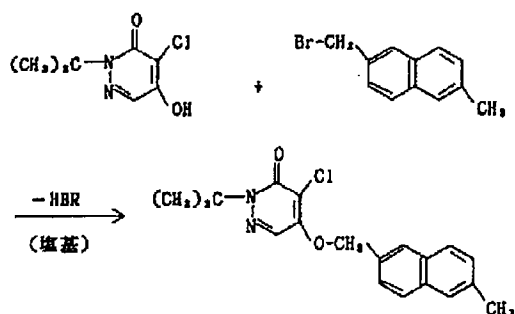
が相互に独立して各々の場合に水素、フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、n-もしくは1-、s-もしくはt-ブチル、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、メトキシまたはエトキシを表わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式 $-CH_2-O-$ の基を表わすものである。

製造実施例に挙げられる化合物に加えて次の一般式(I)の置換されたピリダジノンを個々に挙げ得る：

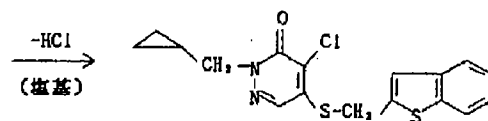
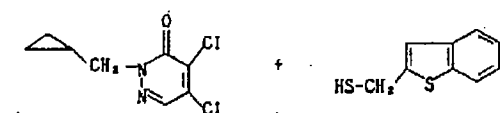




出発物質として例えば 2-tert-ブチル-4-クロロ-5-ヒドロキシピリダジン-3-(2H)-オン及び 2-ブロモメチル-6-メチルナフタレンを用いる場合、本発明による工程 (a) の反応の経路は次式により表わし得る：



出発物質として例えば 2-シクロプロピルメチル-4, 5-ジクロロピリダジン-3-(2H)-オン及び 2-メルカプトメチル-チオフェンを用いる場合、本発明による工程 (b) は次式により表わし得る：



式 (II) は本発明による工程 (a) を行う際に出発物質として必要とされる 5-ヒドロキシ-または 5-メルカプトピリダジノンの一般的定義を与える。この式 (II) において、 R^1 、 R^2 及び X は好ましくはこれらの置換基に対して好適なものとして本発明による式 (I) の物質に関連して既に挙げられた基を表わす。

式 (II) の 5-ヒドロキシ-及び 5-メルカプトピリダジノンは公知であるか、または公知の方法と同様に得ることができる〔例えばヨーロッパ特許第 199, 281 号；同第 183, 212 号；Chem. Pharm. Bull. 18, 147~156 (1979)；特願昭 61/109, 777 号；ヘテロサイクルズ (Heterocycles) 26, 1~4 (1987)；Pestic. Sci. 9, 571~581 (1978)；Chem. Zvesti 30, 663~673 (1978) または CA 87:13

52367; CS146, 172, 1972年12月15日付け参照]。

式(Ⅲ)は本発明による工程(a)を行う際に出発物質として更に必要とされるアルキル化剤の一般的定義を与える。この式(Ⅲ)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及びZは好ましくはこれらの置換基に対して好適なものとして本発明による式(I)の物質の記載に関連して既に挙げられた基を表わす。

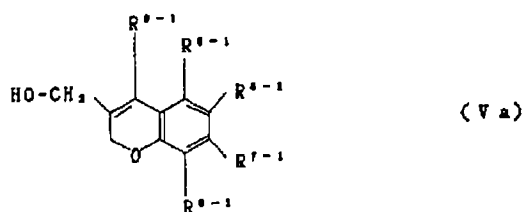
Eはアルキル化剤の場合に通常である脱離基を表わし、そして好ましくはハロゲン、殊に塩素、臭素またはヨウ素を表わすか、或いは各々の場合に随時置換されていてもよいアルキルスルホニルオキシ、アルコキシスルホニルオキシまたはアリールスルホニルオキシ例えば殊に、メタンスルホニルオキシ、トリフルオロメタンスルホニルオキシ、メトキシスルホニルオキシ、エトキシスルホニルオキシまたはp-トルエンスルホニルオキシを表わす。

式(Ⅲa)

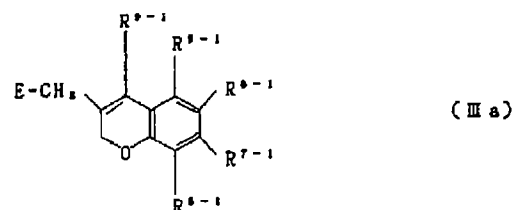
ルオロメチルチオを表わすが；但し置換基は同時にすべて水素を表わすことはなく；そしてEはハロゲン例えば好ましくは塩素、臭素もしくはヨウ素、及び各々の場合に随時置換されていてもよいアルキルスルホニル、アルコキシスルホニルオキシまたはアリールスルホニルオキシ例えば好ましくはメタンスルホニルオキシ、トリフルオロメタンスルホニルオキシ、メトキシスルホニルオキシ、エトキシスルホニルオキシもしくはp-トルエンスルホニルオキシを表わす。

のアルキル化剤は従来開示されていない。

式(Ⅲa)のアルキル化剤は同様にか、または一般的に公知の方法で式(Va)



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6

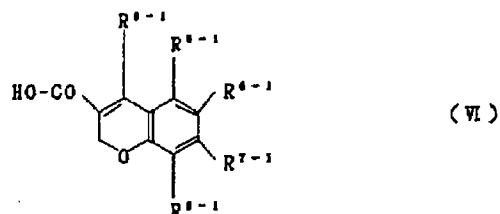


式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は相互に独立して各々の場合に水素；ハロゲン例えば好ましくはフッ素、塩素または臭素；各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1〜4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ例えば好ましくはメチル、エチル、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、メトキシ、エトキシまたはメチルチオ；及び各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1〜4個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1〜9個を有するハロゲンアルキル、ハロゲンアルコキシまたはハロゲンアルキルチオ、例えば好ましくはトリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフ

は相互に独立して各々の場合に水素；ハロゲン例えば好ましくはフッ素、塩素または臭素；各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1〜4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ例えば好ましくはメチル、エチル、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、メトキシエトキシまたはメチルチオ；並びに各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1〜4個及び各々の場合に同一もしくは相異なるハロゲン原子1〜9個を有するハロゲンアルキル、ハロゲンアルコキシまたはハロゲンアルキルチオ例えば好ましくはトリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオを表わすが；但し置換基はすべて同時には水素を表わさない、に対応するアルコールを適当なハロゲン化またはスルホニル化剤と反応させることにより得られる(製造実施例も参照)。

また式(Va)のアルコールは従来開示されて

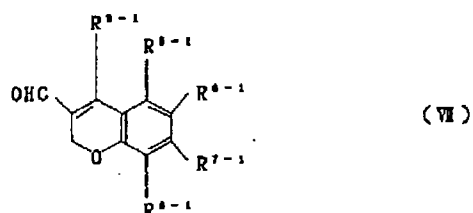
いない。またこれらのものは一般的に公知の方法と同様に対応する式 (VI)



式中、 R^{5-1} 、 R^{6-1} 、 R^{7-1} 、 R^{8-1} 及び R^{8-1}

は上記の意味を有する、

の2 (H) -クロメン-3 -カルボン酸、または対応する式 (VI)



式中、 R^{5-1} 、 R^{6-1} 、 R^{7-1} 、 R^{8-1} 及び R^{8-1}

は上記の意味を有する、

の2 (H) -クロメン-3 -カルボアルデヒドを好ましくは水素化ホウ素ナトリウムまたは水素化

式 (III) のアルキル化剤は一般的に公知の化合物であるか、または一般的に公知の有機化学の方法と同様に得ることができる [例えば米国特許第4, 282, 227号; ドイツ国特許出願公開第2, 508, 335号; ヨーロッパ特許第221, 677号; Eur. J. Med. Chem. 22, 539~544 (1987); 米国特許第3, 790, 600号; ドイツ国特許出願公開第2, 317, 106号; J. Org. Chem. 53, 3634~3637 (1988) 参照]。

式 (IV) は本発明による工程 (b) を行う際に出発物質として必要とされる5 -クロロピリダジノンの一般的定義を与える。この式 (IV) において、 R^1 及び R^2 は好ましくはこれらの置換基に対して好適なものとして本発明による式 (I) の物質の記載に関連して既に挙げられた基を表わす。

式 (IV) の5 -クロロピリダジノンは公知であるか、または公知の方法と同様にして得ることができる [例えばヨーロッパ特許第169, 375号; Chem. Zvesti 38, 239~246 (19

リチウムアルミニウムを用いて還元することにより得られる (製造実施例も参照)。式 (VI) の2 (H) -クロメン-3 -カルボン酸及び式 (VII) の2 (H) -クロメン-3 -カルボアルデヒドは公知であるか [例えば J. Org. Chem. 39, 2425 (1974) 参照]、または同様の方法で製造し得る。

84) または CA 101; 110848u; 英国特許第2, 095, 669号; シンセシス (Synthesis) 1981, 631~633 参照]。

式 (V) は本発明による工程 (b) を行う際に出発物質として更に必要とされるアラルキルアルコール及びアラルキルチオールの一般的定義を与える。この式 (V) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、X 及び Z は好ましくはこれらの置換基に対して好適なものとして本発明による式 (I) の物質の記載に関連して既に挙げられた基を表わす。

式 (V) のアラルキルアルコール及びアラルキルチオールは一般的に公知の化合物であるか、または一般的に公知の有機化学の方法と同様に得ることができる [例えばドイツ国特許出願公開第2, 317, 106号; 米国特許第3, 790, 600号; J. Am. Chem. Soc. 106, 1779~1789 (1984); シンセシス 1987, 647~648; 特開昭62/87, 529号; Eur. J. Med. Chem. 22, 539~54

4 (1987); J. Heterocycl. Chem. 23, 1211~1214 (1986); J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1972, 787~792 参照]。

本発明による工程(a)及び(b)を行う際に適する希釈剤は不活性有機溶媒である。これらの中には殊に脂肪族、環式脂肪族または芳香族の、随時ハロゲン化されていてもよい炭化水素例えばベンジン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、石油エーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルムまたは四塩化炭素、エーテル例えばジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランまたはエチレングリコールジメチルエーテルもしくはエチレングリコールジエチルエーテル、ケトン例えばアセトンまたはブタノン、ニトリル例えばアセトニトリルまたはプロピオニトリル、アミド例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルピロリドンまたはヘキサメチルリン酸トリアミド、エステル例えば

基である。アルカリ金属の水素化物、水酸化物、アミド、アルコール、炭酸塩または炭酸水素塩例えば水素化ナトリウム、アミドナトリウム、水酸化ナトリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムヒープチラート、炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウム、及びまた第三級アミン例えばトリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、ピリジン、N, N-ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロオクタン(DABCO)、ジアザビシクロノネン(DBN)またはジアザビシクロウンデセン(DBU)を好適に用いる。

本発明による工程(a)及び(b)を行う場合、反応温度は実質的な範囲内で変え得る。一般に、本法は0乃至150℃間の温度、好ましくは20乃至120℃間の温度で行う。

本発明による工程(a)を行う際に、式(Ⅱ)の5-ヒドロキシーまたは5-メルカプトピリダジノ1モル当り1.0~5.0モル、好ましくは1.0~3.0モルの式(Ⅲ)のアラルキル化剤及び

酢酸エチル、或いはスルホキシド例えばジメチルスルホキシドが含まれる。

適当ならばまた、本発明による工程(a)及び(b)は適当ならば相間移動触媒の存在下で2相系例えば水/トルエンまたは水/ジクロロメタンにおいて行い得る。挙げ得るかかる触媒の例にはヨウ化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、臭化トリブチル-メチルホスホニウム、塩化トリメチル- C_{12}/C_{14} -アルキルアンモニウム、メチル硫酸ジベンジル-ジメチル-アンモニウム、塩化ジメチル- $C_{12}\sim C_{14}$ -アルキル-ベンジルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、15-クラウン-5、18-クラウン-6、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウムまたはトリス-[2-(2-メトキシエトキシ)-エチル]-アミンがある。

本発明による工程(a)及び(b)は好ましくは適当な反応補助剤の存在下で行う。適当な反応補助剤は通常使用し得るすべての無機及び有機塩

適当ならば1.0~5.0モル、好ましくは1.0~3.0モルの反応補助剤を一般に用いる。

反応を行い、反応生成物を処理し、そして一般的に通常の方法で単離する(製造実施例も参照)。

本発明による工程(b)を行う際に、式(Ⅳ)の5-クロロピリダジノ1モル当り1.0~5.0モル、好ましくは1.0~3.0モルの式(Ⅴ)のアラルキルアルコールまたはアラルキルチオール及び適当ならば1.0~5.0モル、好ましくは1.0~3.0モルの反応補助剤を一般に用いる。

反応を行い、反応生成物を処理し、そして一般的に通常の方法で単離する。

活性化化合物は植物によりよく耐えられ、温血動物に対する好ましい水準の毒性を有しそして農業、林業、貯蔵製品及び材料の保護において、そして衛生分野において遭遇する動物性有害生物、好ましくは節足動物及び線虫並びに殊に昆虫、ダニ(arachnide)の防除(combating)用で使用できる。それらは通常の感受性の及び抵抗性の種及び全ての又はある成長段階に対して活性である。

特開平2-262563 (11)

上記した有害生物には、次のものが包含される：

等脚目(Isopoda)のもの、例えばオニスカス・アセルス(*Oniscus asellus*)、オカゲンゴムシ(*Armadillidium vulgare*)、及びポリセリオ・スカバー(*Porcellio scaber*)。倍脚綱(Diplopoda)のもの、例えば、ブラニウス・グツトラクス(*Blaniulus guttulatus*)；

チロポダ目(Chilopoda)のもの、例えば、ゲオフィルス・カルポファグス(*Geophilus carpophagus*)及びスカチゲラ(*Scutigera* spp.)。シムフィラ目(Symphyla)のもの、例えばスカチゲラ・イマキユラタ(*Scutigereila immaculata*)。シミ目(Thysanura)のもの、例えばレブシマ・サツカリナ(*Lepisma saccharina*)。トビムシ目(Collembola)のもの、例えばオニチウルス・アルマツス(*Onychiurus armatus*)。直翅目(Orthoptera)のもの、例えばブラッタ・オリエンタリス(*Blatta orientalis*)、ワモンゴキブリ(*Periplaneta americana*)、ロイコファエ・マデラエ(*Leucophasa maderae*)、チャパネ・ゴキブリ(*Blatt*

ella germanica)、アチータ・ドメスチクス(*Achetia domesticus*)、ケラ(*Gryllotalpa* spp.)、トノサマバツタ(*Locusta migratoria migratorioides*)、メラノプルス・ジフエレンチアリス(*Melanoplus differentialis*)及びシストセルカ・グレガリア(*Schistocerca gregaria*)。ハサミムシ目(Dermaptera)のもの、例えばホルファイキュラ・アウリクラリア(*Forficula auricularia*)。シロアリ目(Isoptera)のもの、例えばレチキュリテルメス(*Reticulitermes* spp.)。シラミ目(Anoplura)のもの、例えばフィロクセラ・バスタリクス(*Phylloxera vastatrix*)、ペンフイグス(*Pemphigus* spp.)、及びヒトジラミ(*Pediculus humanus corporis*)、ケモノジラミ(*Haematoponus* spp.)及びケモノホソジラミ種(*Linognathus* spp.)。ハジラミ目(Mallophaga)のもの、例えばケモノハジラミ(*Trichodectes* spp.)及びダマリネア(*Damalinea* spp.)。アザミウマ目(Thysanoptera)のもの、例えばクリバネアザミウマ(*Hercinothrips femoralis*)

及びネギアザミウマ(*Thrips tabaci*)。半翅目(Heteroptera)のもの、例えばチャイロカメムシ(*Eurygaster* spp.)、ジスデルクス・インテルメジウス(*Dysdercus intermedius*)、ピエスマ・クワドラタ(*Piesma quadrata*)、ナンキンムシ(*Cimex lectularius*)、ロドニウス・プロリクス(*Rhodnius prolixus*)及びトリアトマ(*Triatoma* spp.)。同翅目(Homoptera)のもの、例えばアレウロデス・ブラシカエ(*Aleurodes brassicae*)、ワタコナジラミ(*Bemisia tabaci*)、トリアレウロデス・バボラリオルム(*Trialeurodes vaporariorum*)、ワタアブラムシ(*Aphis gossypii*)、ダイコンアブラムシ(*Brevicoryne brassicae*)、クリプトミズス・リビス(*Cryptomyzus ribis*)、ドラリス・ファバエ(*Doralis fabae*)、ドラリス・ポミ(*Doralis pomi*)、リンゴワタムシ(*Eriosoma lanigerum*)、モモコフキアブラムシ(*Hyalopterus arundinis*)、ムギヒゲナガアブラムシ(*Macrosiphum avenae*)、コブアブラムシ種(*Myzus* spp.)、ホツブイボアブラムシ

(*Phorodonhumuli*)、ムギクビレアブラムシ(*Rhopalosiphum padi*)、ヒメヨコバイ(*Empoasca* spp.)、ユースセリス・ビロバツス(*Euscelis bilobatus*)、ツマグロヨコバイ(*Nephotettix sineticus*)、ミズキカタカイガラムシ(*Lecanium corni*)、オリブカタカイガラムシ(*Saissetia oleae*)、ヒメトビウンカ(*Laodelphax striatellus*)、トビイロウンカ(*Nilaparvata lugens*)、アカマルカイガラムシ(*Anideilla aurantii*)、シロマルカイガラムシ(*Aspidiotus hederiae*)、ブシユードコツカス(*Pseudococcus* spp.)及びキジラミ(*Psylla* spp.)。鱗翅目(Lepidoptera)のもの、例えばワタカミキリムシ(*Pectinophera gossypiella*)、ブバルス・ビニアリウス(*Bupalus piniarius*)、ケイマトビア・ブルマタ(*Chelmatobia brumata*)、リソコレチス・ブランカルデラ(*Lithocolletis blancardella*)、ヒポノミユウタ・パデラ(*Hyponomeuta padella*)、コナガ(*Plutella maculipennis*)、ウメケムシ(*Malacosoma neustria*)、クワノキンケムシ(*Euproctis*

特開平2-262563 (12)

chrysorrhoea)、マイマイガ(*Lymantria* spp.)、
 ブツカラトリックス・スルベリエラ(*Bucculatrix*
thurberielia)、ミカンハモグリガ(*Phyllocnistis*
citrella)、ヤガ(*Agrotis* spp.)、ユー
 ークソア(*Euxoa* spp.)、フェルチア(*Feltia*
 spp.)、エアリアス・インストラナ(*Earias* *insu*
lana)、ヘリオチス(*Heliothis* spp.)、ヒロイ
 チモジヨトウ(*Laphygma* *exigua*)、ヨトウムシ
 (*Manestra* *brassicae*)、パノリス・フラメア
 (*Panolis* *flammea*)、ハスモンヨトウ(*Prodeni*
a *litura*)、シロナヨトウ(*Spodoptera* spp.)、
 トリコブルシア・ニ(*Trichoplusia* *ni*)、カル
 ボカブサ・ボモネラ(*Carpocapsa* *pomonella*)、
 アオムシ(*Pieris* spp.)、ニカメイチユウ(*Ch*
ilo spp.)、アワノメイガ(*Pyrausta* *nubilalis*)、
 スジコナマダラメイガ(*Ephesia* *kuehnie*
lla)、ハチミツガ(*Galleria* *mellonella*)、テ
 イネオラ・ビセリエラ(*Tineola* *bisselliella*)、
 テイネア・ペリオネラ(*Tinea* *pellionella*)、
 ホフマノフィラ・ブシユードスブレテラ(*Hofman*

spp.)、ノコギリヒラタムシ(*Oryzaephilus* *su*
rinamensis)、ハナゾウムシ(*Anthonomus* spp.)、
 コクゾウムシ(*Sitophilus* spp.)、オチオリン
 クス・スルカツス(*Otitirrhynchus* *sulcatus*)、バ
 ショウゾウムシ(*Cosmopolites* *sordidus*)、シ
 ユートリンクス・アシミリス(*Cauthorrhynchus*
assimilis)、ヒベラ・ボスチカ(*Hypera* *postica*)、
 カツオブシムシ(*Dermestes* spp.)、トロ
 ゴデルマ(*Trogoderma* spp.)、アントレスス(*A*
nthrenusspp.)、アタゲスス(*Attagenus* spp.)、
 ヒラタキクイムシ(*Lycius* spp.)、メリゲテス・
 アエネウス(*Meligethes* *aeneus*)、ヒョウホン
 ムシ(*Plinus* spp.)、ニブツス・ホロレウカス
 (*Niptus* *hololeucus*)、セマルヒョウホンムシ
 (*Gibbium* *psyllioides*)、コクヌストモドキ(*Tr*
ibolium spp.)、チャイロコメノゴミムシダマ
 シ(*Tenebrio* *molitor*)、コメツキムシ(*Agriot*
es spp.)、コノデルス(*Conoderus* spp.)、
 メロロンサ・メロロンサ(*Malolontha* *melolont*
ha)、アムフィマロン・ソルスチチアリス(*Asphi*

nophila *pseudospretella*)、カコエシア・ボダ
 ナ(*Cacoecia* *podana*)、カブア・レチクラナ
 (*Capua* *reticulana*)、クリストネウラ・フミフ
 エラナ(*Choristoneura* *fumiferana*)、クリシア・
 アンビグエラ(*Clysis* *ambiguella*)、チャハマ
 キ(*Homona* *magnanima*)、及びトルトリクス・ビ
 リダナ(*Tortrix* *viridana*)。鞘翅目(*Coleopte*
ra)のもの、例えばアノビウム・プンクタツム(*A*
nobium *punctatum*)、コナナガシンクイムシ(*Rh*
izopertha *dominica*)、ブルキジウス、オブテク
 ツス(*Bruohidius* *obtectus*)、インゲンマメゾ
 ウムシ(*Acanthoscelides* *obtectus*)、ヒロトル
 ベス・バジユルス(*Hylotrupes* *bajulus*)、アゲ
 ラスチカ・アルニ(*Agelastica* *alni*)、レプチ
 ノタルサ・デセムリネアタ(*Laptinotarsa* *dece*
mlineata)、フェドン・コクレアリアエ(*Phaedon*
cochleariae)、ジアプロチカ(*Diavrotica* sp
 p.)、プシリオデス・クリソセファラ(*Psylliod*
es *chrysocephala*)、ニジユウヤホシテントウ(*E*
pilachna *varivestis*)、アトマリア(*Atomaria*

mellon solstitialis)及びコテリトラ・ゼアラ
 ンジカ(*Cotelytra* *zealandica*)。膜翅目(*Hyme*
noptera)のもの、例えばマツハバチ(*Diprion*
 spp.)、ホプロカムバ(*Hoplocampa* spp.)、ラ
 シウス(*Lasius* spp.)、イエヒメアリ(*Monomo*
rium pharaonis)及びスズメバチ(*Vespa* spp.)。
 双翅目(*Diptera*)のもの、例えばヤブカ(*Aedes*
 spp.)、ハマダラカ(*Anopheles* spp.)、イエ
 カ(*Culex* spp.)、キイロシヨウジヨウバエ(*D*
rosophila melanogaster)、イエバエ(*Musca*
 spp.)、ヒメイエバエ(*Fannia* spp.)、クロバ
 エ・エリスロセファラ(*Calliphora* *erythrocep*
hala)、キンバエ(*Lucilia* spp.)、オビキンバ
 エ(*Chrysomya* spp.)、クテレブラ(*Cuterebr*
a spp.)、ウマバエ(*Gastrophilus* spp.)、ヒ
 ツボボスカ(*Hypobosca* spp.)、サシバエ(*Stom*
oxys spp.)、ヒツジバエ(*Oestrus* spp.)、
 ウシバエ(*Hypoderma* spp.)、アブ(*Tabanus*
 spp.)、クニア(*Tannia* spp.)、ケバエ(*Bibi*
o hortulanus)、オスシネラ・フリト(*Oscinell*

a frit)、クロキンバエ(*Phorbia* spp.)、アカザモグリハナバエ(*Pegomyia hyoscyami*)、セラチス・キャピターク(*Ceratitis capitata*)、ミバエオレアエ(*Dacus oleae*)及びガガンボ・バルドーサ(*Tipula paludosa*)。ノミ目(*Siphonaptera*)のもの、例えばケオプスネズミノミ(*Xeropsylla cheopis*)及びナガノミ(*Ceratopullus* spp.)。蜘蛛綱(*Arachnida*)のもの、例えばスコルピオ・マウルス(*Scorpio maurus*)及びラトロデクタス・マクタンズ(*Latrodectus mactans*)。

ダニ目(*Acarina*)のもの、例えばアシブトコナダニ(*Acarus siro*)、ヒメダニ(*Argas* spp.)、カズキダニ(*Ornithodore* spp.)、ワクモ(*Dermanyssus gallinae*)、エリオフィエス・リビス(*Eriophyes ribis*)、ミカンサビダニ(*Phyllocoptura oleivora*)、オウシマダニ(*Boophilus* spp.)、コイタマダニ(*Rhipicephalus* spp.)、アンブリオマ(*Amblyomma* spp.)、イボマダニ(*Hyalomma* spp.)、マダニ(*Ixodes* spp.)、キユウセンヒゼンダニ(*Psoroptes* spp.)、シ

(*Phaedon cochleariae*)の幼虫、キャベツ毛虫(*Plutella xylostella*)の幼虫、ツマグロヨコバエ(*Nephrotettix cincticeps*)の幼虫、コットン・ボール・ワーム(*Heliothis armigera*)の幼虫またはフル・アーミー・ワーム(*Spodoptera frugiperda*)の幼虫を防除し；植物に損害を与えるダニ例えばナミハダニ(*Tetranychus urticae*)を防除する際に、並びに例えばコットン・ボール・ワーム(*Heliothis armigera*)の卵に対する殺卵剤として殊に良好に使用し得る。加えてまた、新規な活性化合物は例えばメデイトレニアン・フルート・フライ(*Ceratitis capitata*)の場合に良好な発育阻害を示す。

加えてまた、これらのものは温血動物において寄生虫として生存する有害生物例えばヒツジウシバエ(*Lucilia cuprina*)の幼虫、キャトル・チツクス(*Boophilus microplus*)またはシープ・マンゲ・マイツ(*Psoroptes ovis*)を防除する際に殊に良好に使用し得る。

適当な施用割合において、本発明による活性化

合物は例えばヒゼンダニ(*Chorioptes* spp.)、ヒゼンダニ(*Sarcoptes* spp.)、ホコリダニ(*Tarsonemus* spp.)、クローバハダニ(*Bryobia praetiosa*)、ミカンリンゴハダニ(*Panonychus* spp.)及びナミハダニ(*Tetranychus* spp.)。

本発明による活性化合物は植物、衛生及び貯蔵生成物の有害生物に対するばかりでなく、家畜の医薬品分野において動物寄生虫(外部寄生虫及び内部寄生虫)例えばチツク(lick)、マダニ

(*Ixodidae* *argasidae*)、スカブ・マイト(*scab mite*)、トロンビダエ(*trombidiae*)、ハエ(刺し、そして吸う)、寄生ハエの幼虫、シラミ、ケジラミ、トリシラミ及びノミに対しても活性がある。

これらのものは普通に感受性であり、そして耐性の種及び株に対し、並びに外部寄生虫のすべての寄生及び非寄生の発育段階に対して活性がある。

本発明による活性化合物は強い殺虫、殺ダニ及び殺卵活性に特徴がある。これらのものは植物に損害を与える昆虫例えばコブアブラムシ(*Myzus persicae*)、ホースラディツシユ・ビートル

は例えば殊にイネにおけるいもち病(*Pyricularia oryzae*)に対しても良好な殺菌・殺カビ作用を示す。

活性化合物は普通の組成物例えば、溶液、乳液、懸濁剤、粉末、粉剤、包沫剤、塗布剤、顆粒、エアロゾル、活性化合物を含浸させた天然及び合成物質、種子用の重合物質中の極く細かいカプセル及びコーティング組成物、燃焼装置に用いる組成物、例えばくん蒸カートリッジ、くん蒸カン及びくん蒸コイル等、並びにULV冷ミスト及び温ミスト組成物に変えることができる。

これらの組成物は公知の方法において、例えば活性化合物を伸展剤、即ち液体溶媒及び/または固体の担体と随時表面活性剤、即ち乳化剤及び/または分散剤及び/または発泡剤と混合して製造される。また伸展剤として水を用いる場合、例えば補助溶媒として有機溶媒を用いることもできる。液体溶媒として、主に、芳香族炭化水素例えばキシレン、トルエンもしくはアルキルナフタレン、塩素化された芳香族もしくは塩素化された脂肪族

炭化水素例えばクロロベンゼン、クロロエチレンもしくは塩化メチレン、脂肪族炭化水素例えばシクロヘキサン、またはパラフィン例えば鉱油留分、鉱油及び植物油、アルコール例えばブタノールもしくはグリコール並びにそのエーテル及びエステル、ケトン例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンもしくはシクロヘキサノン、強い有機性溶媒例えば、ジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシド並びに水が適している；液化した気体の伸張剤または担体とは、常温及び常圧では気体である液体を意味し、例えばハロゲン化された炭化水素並びにブタン、プロパン、窒素および二酸化炭素の如きエアロゾル噴射薬剤である；固体の担体として、粉碎した天然鉱物、例えばカオリン、クレイ、タルク、チヨーク、石英、アタパルジヤイト、モントモリロナイト、またはケイソウ土並びに粉碎した合成鉱物例えば高度に分散性ケイ酸、アルミナおよびシリケートが適している；粒剤に対する固体の担体として、粉碎し且つ分別した天然岩、例えば方解石、大理石、

タン及びブルシアンブルー並びに有機染料例えばアリザリン染料、アゾ染料及び金属フクロシアニン染料、および微量の栄養剤例えば鉄、マンガ、ホウ素、銅、コバルト、モリブデン及び亜鉛の塩を用いることができる。

調製物は一般に活性化合物0.1乃至95重量%間、好ましくは0.5乃至90重量%間を含有する。

本発明による活性化合物は、それらの商業的に入手可能なタイプの配合剤中及びこれらの配合剤から製造された使用形態中で、他の活性化合物、例えば殺虫剤(insecticide)、誘引剤(attractants)、滅菌剤(sterilising)、殺ダニ剤(acaricides)、殺線虫剤(nematicide)、殺菌・殺カビ剤(fungicide)、生長調節用(growth-regulating)物質または除草剤(herbicide)との混合物として存在することもできる。殺虫剤には例えばりん酸塩、カルバミン酸塩、カルボン酸塩、塩素化された炭化水素、フェニル尿素及び微生物により製造された物質が含まれる。

軽石、海泡石及び白雲石並びに無機及び有機のひきわり合成顆粒及び有機物質の顆粒例えばおがくず、やしがら、トウモロコシ雄軸及びタバコの茎が適している；乳化剤及び／または発泡剤として非イオン性及び陰イオン性乳化剤例えばポリオキシエチレン-脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪族アルコールエーテル例えばアルキルアールポリグリコールエーテル、アルキルスルホネート、アルキルスルフェート、アールスルホネート並びにアルブミン加水分解生成物が適している；分散剤として、例えばリグニンスルファイト溶液及びメチルセルロースが適している。

接着剤例えばカルボキシメチルセルロース並びに粉状、粒状またはラテックス状の天然及び合成重合体例えばアラビアゴム、ポリビニルアルコール及びポリビニルアセテート並びに天然リン脂質例えばセファリン及びレシチン、及び合成リン脂質を組成物に用いることができる。更に添加物は鉱油及び植物油であることができる。

着色剤例えば無機顔料、例えば酸化鉄、酸化チ

本発明による活性化合物はさらにそれらの商業的に入手可能な配合剤中及びこれらの配合剤から製造された使用形態中で、相乗剤との混合物として存在することもできる。相乗剤とは加えられる相乗剤自身は活性である必要はないが、活性化合物の化合物を増加させる化合物である。

商業的に入手可能なタイプの配合剤から製造された使用形態の活性化合物含量は広範囲にわたって変化させることができる。使用形態の活性化合物含量は0.00000001~95重量%の、好ましくは0.0001乃至1重量%間の活性化合物である。

活性化合物は特定の使用形態に適する通常の方法で使用できる。

健康に有害な有害生物及び貯蔵製品の有害生物に対して使用するときには、活性化合物は木材及び土壌上に優れた残存活性を有し、並びに石灰処理した物質上でのアルカリに対する良好な安定性を有することに特色がある。

また本発明により使用し得る活性化合物は動物

飼育及び牧牛の分野において昆虫、マイト、チツク等を防除する際に適しており；有害生物を防除することにより良好な結果例えば高いミルクの生産性、多大の重量、より魅力ある動物の皮、長い寿命等を達成し得る。

本活性化合物は本発明によりこの分野において公知の方法で、例えば外部施用により例えば浸漬、噴霧、注入（pouring-on）、スポット添加（spotting-on）及び粉剤散布（dusting）の形態で、並びに非経腸的施用により、例えば注射の形態で、及び更に飼料を通しての方法により施用する。加えてまた、成形製品（カラー、イヤークグ）としての施用及びいわゆる環境処理の形態での施用が可能である。

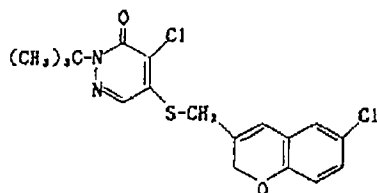
本発明による化合物の生物学的効果は下の実施例を参照に説明する。

製造実施例

実施例 1

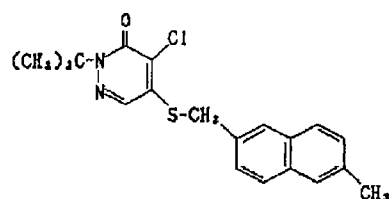
融点 107°C の 2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-[(6-メチル-2-ナフチル)-メチルチオ]-3(2H)-ピリダジノン 8.6 g (理論値の 77%) が得られた。

実施例 2



(工程 a)

6-クロロ-3-クロロメチル-2(H)-クロメン 9.2 g を少々冷却しながらジメチルホルムアミド 50 ml 中の 2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-メルカプト-3-ピリダジノン(2H)-オン 6.6 g (0.03 モル) 及び炭酸カリウム 7.3 g (0.053 モル) の溶液に加え、そして混合物を室温で 16 時間撹拌した。処理のために混合物を水 250 ml で希釈し、各時ジクロロメタン 80 ml で 2 回抽出し、一緒にした有機相を硫

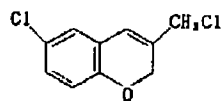


(工程 a)

2-ブロモメチル-6-メチルナフタレン [例えば Tetrahedron 34, 769~777 (1978) 参照] 9.45 g をジメチルホルムアミド 50 ml 中の 2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-メルカプト-3-ピリダジノン(2H)-オン (例えば特願昭 61/109, 777 号参照) 8 g (0.03 モル) 及び炭酸カリウム 6.9 g (0.05 モル) に加え、そして混合物を室温で 16 時間撹拌した。処理のために、混合物を水 250 ml で希釈し、各時ジクロロメタン 80 ml で 2 回抽出し、一緒にした有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥し、真空中で蒸発し、そして残渣をシリカゲル上でのクロマトグラフィー(ジクロロメタン)により精製した。

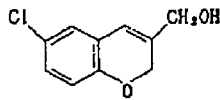
酸ナトリウム上で乾燥し、真空中で蒸発させ、そして残渣をシリカゲル上のクロマトグラフィーにより(ジクロロメタン)精製した。融点 82°C の 2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-[(6-メチル-2(H)-クロメン-3-イル)-メチルチオ]-3(2H)-ピリダジノン 8.2 g (理論値の 68%) が得られた。

出発生成物の製造



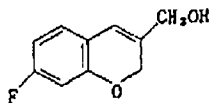
塩化チオニル 8.5 g (0.07 モル) を塩化メチレン 50 ml 中の 3-ヒドロキシメチル-6-クロロ-2(H)-クロメン 9.8 g (0.045 モル) の溶液に滴下しながら加え、そして混合物を還流下で 16 時間加熱した。冷却後、反応混合物を水 100 ml 中に注ぎ、有機相を分別し、水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、そして蒸発させた。3-クロロメチル-6-クロロ-2(H)-クロメン 9.2 g (理論値の 95%) が

得られた。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm): 4.15 (s, 2H), 4.83 (s, 2H), 6.4 (s, 1H).



水素化リチウムアルミニウム 2.7 g (0.071 モル) をテトラヒドロフラン 150 ml 中の 6-クロロ-2 (H)-クロメン-3-カルボン酸 20 g (0.095 モル) の溶液に一部ずつ加え、次に混合物を室温で 16 時間撹拌した。加水分解のために、酢酸エチル 8 ml 及び水 3 ml の混合物を水で冷却しながら加え、次に濾過できる灰色の沈殿が生じるまで 5% 水酸化ナトリウム溶液を加え、このものを濾別した。濾液を蒸発させ、残渣をエーテル/水中に取り入れ、有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥し、そして蒸発して 3-ヒドロキシメチル-6-クロロ-2 (H)-クロメン 8.8 g (理論値の 47%) を得た。質量スペクトル: (m/z) = 196/198 (30%/10%),

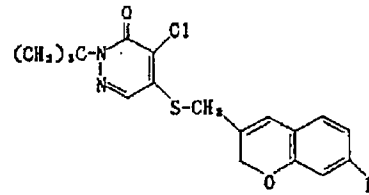
7-フルオロ-2 (H)-クロメンが得られた。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm): 4.15 (s, 2H); 4.85 (s, 2H), 6.45 (s, 1H).



水素化ホウ素ナトリウム 27.1 g (0.71 モル) を水で冷却しながらメタノール 250 ml 中の 7-フルオロ-2 (H)-クロメン-3-カルボアルデヒド 36 g (0.2 モル) の溶液に 10 ~ 20 °C で一部ずつ加え、そして混合物を室温で 16 時間撹拌した。反応混合物を 2N HCl で pH 7 ~ 8 に調整し、そして蒸発させた。残渣を塩化メチレン中に取り入れ、水で洗浄し、有機相を乾燥し、そして蒸発させた。3-ヒドロキシメチル-7-フルオロ-2 (H)-クロメン 21 g (理論値の 58%) が得られた。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm): 4.18 (s, 2H); 4.8 (s, 2H), 1.85 (broad, 1H).

1.65/1.67 (100%/30%).

実施例 3

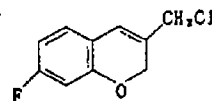


(工程 a)

実施例 2 に従って 2-ヒープチル-4-クロロ-5-[(7-フルオロ-2 (H)-クロメン-3-イル)メチルチオ]-3 (2H)-ピリダジノンが得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 4.81 (s, 2H), 3.25 (s, 2H), 6.49 (s, 1H); 7.65 (s, 1H).

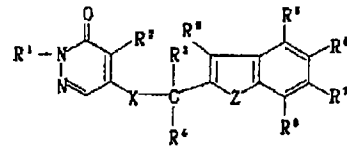
出発生成物の製造



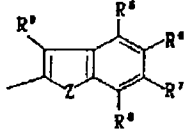
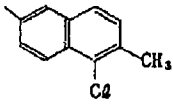
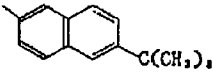
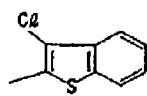
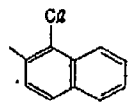
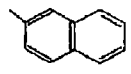
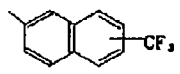
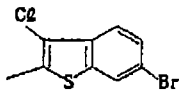
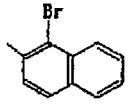
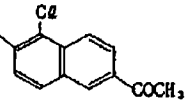
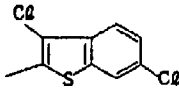
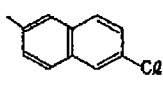
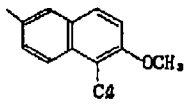
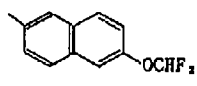
実施例 2 に従って 3-クロロメチル-7-フル

対応する方法及び一般的な製造方法に従って次の一般的ピリダジノンまたは一般式 (I) の置換されたピリダジノンが得られた。

特開平2-262563 (17)

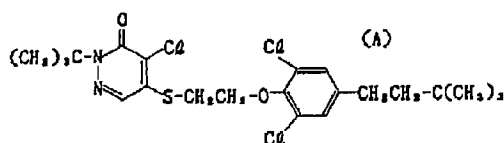


(I)

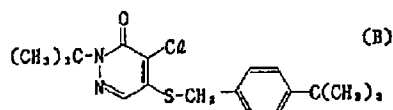
実施例 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X		物理的 特性
4	(CH ₃) ₃ C-	C ₆ H ₅	CH ₃	H	S		融点 162℃
5	(CH ₃) ₃ C-	C ₆ H ₅	H	H	S		融点 127℃
6	(CH ₃) ₃ C-	C ₆ H ₅	H	H	S		融点 164℃
7	(CH ₃) ₃ C-	C ₆ H ₅	H	H	S		融点 159℃
8	(CH ₃) ₃ C-	C ₆ H ₅	H	H	S		融点 134℃
9	(CH ₃) ₃ C-	C ₆ H ₅	H	H	S		融点 103-104℃
10	(CH ₃) ₃ C-	C ₆ H ₅	H	H	S		融点 87-88℃
11	(CH ₃) ₃ C-	C ₆ H ₅	H	H	S		融点 169℃
12	(CH ₃) ₃ C-	C ₆ H ₅	H	H	S		融点 210-211℃
13	(CH ₃) ₃ C-	C ₆ H ₅	H	H	S		融点 154℃
14	(CH ₃) ₃ C-	C ₆ H ₅	H	H	S		融点 64-65℃
15	(CH ₃) ₃ C-	C ₆ H ₅	H	H	S		融点 167℃
16	(CH ₃) ₃ C-	C ₆ H ₅	H	H	S		融点 102℃

使用例

次の使用例において、比較物質として下記の化合物を用いた：



2-tert-ブチル-4-クロロ-5-[2-(4-(3,3-ジメチル-ブチル)-3(2H)-2,6-ジクロロフェノキシ]-エチルチオ}-ピリダジノン(ヨーロッパ特許第232,825号から公知)



2-tert-ブチル-4-クロロ-5-(4-tert-ブチルフェニルメチルチオ)-3(2H)-ピリダジノン(ヨーロッパ特許第134,439号から公知)

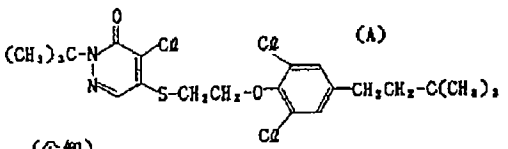
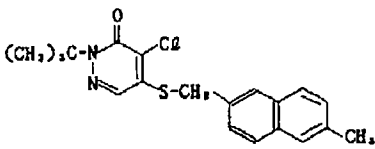
しようとする活性化合物調剤中に1分間浸した。プラスチックピーカーに移しそして気候調節室中に貯蔵した後、死滅の程度を測定した。

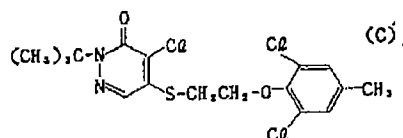
この試験において、例えば製造実施例の化合物1は従来のもものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第A表に示す。

第A表

ブーフイルス・ミクロプルス(*Boophilus microplus*)OP-耐性ビアラ(*Biarra*)株

活性化合物	活性化合物 濃度[ppm a.i.]	死滅作用 %
 (公知)	1000	0
 (1)	1000	100



2-tert-ブチル-4-クロロ-5-[2-(4-(3,3-ジメチル-ブチル)-3(2H)-2,6-ジクロロフェノキシ]-エチルチオ}-3(2H)-ピリダジノン(ヨーロッパ特許第232,825号から公知)

実施例A

*Boophilus microplus*抵抗性を用いる試験/*Biarra*株、OP-耐性

溶媒：35重量部のエチレングリコールモノメチルエーテル

35重量部のノニルフエノールポリグリコールエーテル

活性化合物の適当な処方物を調製するために、3重量部の活性化合物を7重量部の上記の溶液混合物と混合し、このようにして得られた濃厚液を水で希釈して希望する濃度にした。

10匹の*Boophilus microplus*抵抗性を試験

実施例B

ヒツジウジバエ(*Lucilia cupelina*)耐性幼虫を用いる試験

乳化剤：エチレングリコールモノメチルエーテル

35重量部

ノニルフエノールポリグリコールエーテル35重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、活性化合物を3重量部を上記の溶媒混合物7重量部と混合し、そしてかくて得られた濃厚物を殊に所望の濃度に水で希釈した。

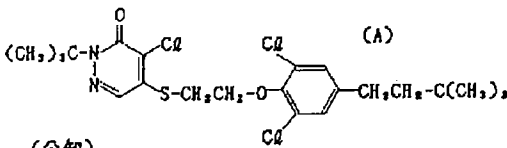
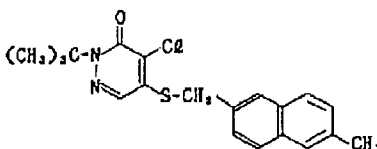
約20匹のヒツジウジバエ(*Lucilia cupelina* res.)耐性の幼虫を約1cm³のウマ筋肉及び0.5mlの活性化合物の処方物を含む試験管中に導入した。24時間後に、破壊の程度を測定した。

この試験において、例えば製造実施例の化合物1は従来のもものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第B表に示す。

第 B 表

ヒツジウジバエ(*Lucilia cupéina*)-幼虫試験
OP-耐性グリーンデスウィンディ(*Coondiwindi*)株

活性化合物	活性化合物 濃度 [ppm a.i.]	死滅作用, % ヒツジウジバエ
 (公知)	1000	0
 (1)	1000	100

実施例 C

Psoroptes ovis を用いる試験

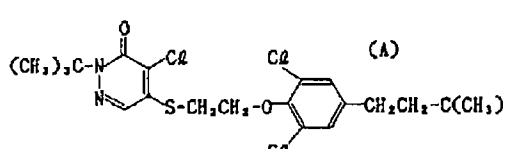
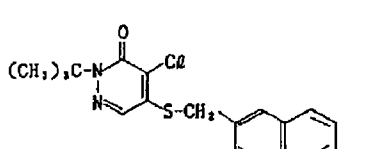
溶 媒: エチレングリコールモノメチルエーテル

3.5 重量部

ノニルフエノールポリグリコールエーテ

第 C 表

プソロプテス・オビス(*Psoroptes ovis*)試験

活性化合物	活性化合物 濃度 [ppm a.i.]	死滅作用, % プソロプテス・オビス
 (公知)	10	0
 (1)	10	100

実施例 D

フェドン(Phaedon)試験

溶 媒: ジメチルホルムアミド 3 重量部

乳化剤: アルキルアリールポリグリコールエーテ

ル 1 重量部

ル 3.5 重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、
活性化合物 3 重量部を上記の溶媒混合物 7 重量部
と混合し、そしてかくて得られた濃厚物を殊に所
望の濃度に水で希釈した。

約 10 ~ 25 匹の *Psoroptes ovis* を深紋りの
バツクの鋭利葉中にビベットで加えた試験される
活性化合物の調製物 1 ml 中に導入した。24 時間
後に死滅の程度を測定した。

この試験において、例えば製造実施例の化合物
1 は従来のもものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 C 表に示す。

活性化合物の適当な処方物を調製するために、
活性化合物 1 重量部を上記の溶媒及び上記量の乳
化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈して
所望の濃度にした。

キャベツの葉(*Brassica oleracea*)の所望の濃
度の活性化合物ので処理した。

処理した植物の 1 枚の葉をプラスチック皿中に
置き、そしてマスタード・ビートル(*Phaedon coc
hleariae*)の幼虫(L₃)を誘導した。2 ~ 4 日後、
同じ植物の他の葉を飼いてのえきとして各時期に
用いた。

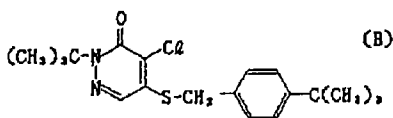
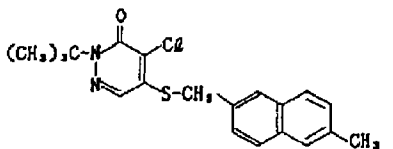
所定の時間後、死滅を % で測定した。この試験
において、100 % はすべての動物が死滅したこ
を意味し、0 % は動物が全く死滅しないことを
意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物
1 は従来のもものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 D 表に示す。

第 D 表

(植物損傷昆虫)
フェドン (Phaedon) 試験

活性化化合物	活性化化合物 濃度, %	14日後の 死滅度, %
 (公知)	0.0008	85
 (1)	0.0008	100

実施例 E

ブルテラ (Plutella) 試験

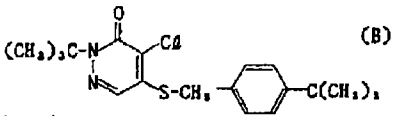
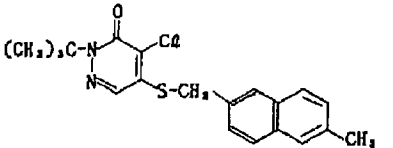
溶 媒: ジメチルホルムアミド 3 重量部

乳化剤: アルキルアリールポリグリコールエーテ
ル 1 重量部

活性化化合物の適当な処方物を調製するために、

第 E 表

(植物損傷昆虫)
ブルテラ (Plutella) 試験

活性化化合物	活性化化合物 濃度, %	14日後の 死滅度, %
 (公知)	0.004	50
 (1)	0.004	100

実施例 F

スポドブレタ (Spodoptera) 試験

溶 媒: アセトン 3 重量部

乳化剤: アルキルアリールポリグリコールエーテ
ル 1 重量部

活性化化合物の適当な処方物を調製するために、

活性化化合物 1 重量部を上記の溶媒及び上記量の乳
化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈して
所望の濃度にした。

キャベツの葉 (Brassica oleracea) を所望の濃
度の活性化化合物の調製物で処理した。

処理した植物の 1 枚の葉をプラスチック皿中に
置き、そしてキャベツ毛虫 (Plutella xylostella
a) の幼虫 (L₃) を誘導した。2~4 日後、同じ
植物の他の葉を飼いてのえさとして各時期に用い
た。

所定の時間後、死滅を % で測定した。この試験
において、100 % はすべての動物が死滅したこ
を意味し、0 % は動物が全く死滅しなかったこ
を意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物
1 は従来のもものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 E 表に示す。

活性化化合物 1 重量部を上記量の乳化剤を含有する
上記量の溶媒と混合し、この濃厚物を水で希釈し
て所望の濃度にした。

大豆植物 [グリシン大豆 (Glycine soya)] を所
望の濃度の活性化化合物の調製物で処理した。10
回のくり返しにおいて、処理した植物の 1 枚の葉
を各々の場合にプラスチック皿中に置き、葉 1 枚
当り 1 匹のフル・アーミー・ワーム (Spodoptera
frugiperda) の幼虫 (L₃) を誘導した。2 日後、
投与に依存して更に対応する葉を用いて飼育を続
けた。7 日目に、幼虫を未処理の人工のえさに移
した。

所定の期間後、死滅を % で測定した。この試験
において、100 % はすべての毛虫が死滅したこ
を意味し、0 % は毛虫が全く死滅しなかったこ
を意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物
1 は従来のもものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 F 表に示す。

第 F 表

(植物損傷昆虫)
スポドプテラ (Spodoptera) 試験

活性化合物	活性化合物 濃度, %	21日後の 死滅度, %
<chem>CC(C)(C)N1C(=O)C(Cl)=CN1SCc2ccc(C(C)(C)C)cc2</chem> (B) (公知)	0.004	50
<chem>CC(C)(C)N1C(=O)C(Cl)=CN1SCc2ccc3ccccc3c2</chem> (1)	0.004	100

実施例 G

ヘリオチス (Heliothis) 試験

溶 媒: ジメチルホルムアミド 3 重量部

乳 化 剤: アルキルアリアルポリグリコールエー
ル 1 重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、

第 G 表

(植物損傷昆虫)
ベオチス (Heliothis) 試験

活性化合物	活性化合物 濃度, %	21日後の 死滅度, %
<chem>CC(C)(C)N1C(=O)C(Cl)=CN1SCc2ccc(C(C)(C)C)cc2</chem> (B) (公知)	0.02	50
<chem>CC(C)(C)N1C(=O)C(Cl)=CN1SCc2ccc3ccccc3c2</chem> (1)	0.02	100

実施例 H

セラティテイス・カピタータ (Ceratitlis capit
ata) (メデイトレニアン・フルート・フライ) を
用いる発育阻害試験

溶 媒: ジメチルホルムアミド 3 重量部

乳 化 剤: アルキルアリアルポリグリコールエーテ

活性化合物 1 重量部を上記量の溶媒及び上記量の
乳化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈し
て所望の濃度にした。

大豆の芽 (グリシン大豆) を所望の濃度の活性
化合物の調製物で処理した。10 面のくり返しに
おいて、処理した植物の 1 枚の葉を各々の場合に
プラスチック皿中に置き、そしてコットン・ポー
ル・ワーム (Heliothis armigera) の 1 匹の幼虫
(L₂) を皿 1 枚に誘導した。3 日後、投与に依存
して更に対応する植物の葉を用いて飼育を続けた。
7 日目に、幼虫を未処理の人工飼料に移した。

所定の期間後、死滅を % で測定した。この試験
において、100 % はすべての動物が死滅したこ
とを意味し; 0 % は動物が全く死滅しなかったこ
とを意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物
1 は従来のもものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 G 表に示す。

ル 1 重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、
活性化合物 1 重量部を上記量の溶媒及び上記量の
乳化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈し
て所望の濃度にした。

メデイトレニアン・フルート・フライの卵 20
個を各々の場合に小皿中の人工飼料のマツシュ (m
ush) 上に置いた。飼料を所定の濃度の活性化合物
で処理した。% における死滅度を導入した卵の数
をベースとして破壊された卵、幼虫、さなぎ及び
成虫の全数から計算した。

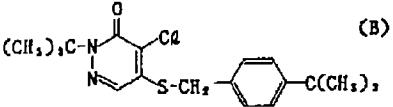
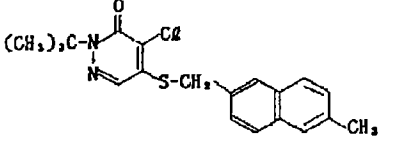
この試験において、100 % はすべての動物が
死滅したことを意味し; 0 % は動物が全く死滅し
なかったことを意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物
1 は従来のもものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 H 表に示す。

第 H 表

(植物損傷昆虫)
セラティディス・カピタータ(Ceratitidis capitata)を
用いる発芽阻害試験

活性化合物	活性化合物 濃度, %	23日後の 死滅度, %
 (公知)	0.00016	50
 (1)	0.00016	100

実施例 I

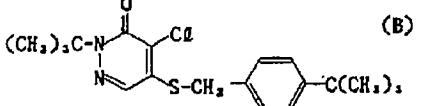
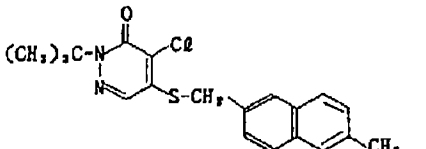
ネフオテテツクス(Nephotettix)試験

溶 媒: ジメチルホルムアミド 3 重量部

乳化剤: アルキルアリールポリグリコールエーテ
ル 1 重量部

第 I 表

(植物損傷昆虫)
ネフオテテツクス(Nephotettix)試験

活性化合物	活性化合物 濃度, %	5日後の 死滅度, %
 (公知)	0.00016	0
 (1)	0.00016	100

活性化合物の適当な処方物を調製するために、
活性化合物 1 重量部を上記量の溶媒及び上記量の
乳化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈し
て所望の濃度にした。

イネの種子(Oryza sativa)を所望の濃度の活性
化合物の調製物中に浸漬することにより処理し、
そしてグリーン・ライス・リーフ・ホッパー(Nep
hotettix cincticeps)をその上に置いた。

所定期間後、死滅を%で測定した。この試験に
おいて、100%はすべてのリーフ・ホッパーが
死滅したことを意味し; 0%はリーフ・ホッパー
が全く死滅しなかったことを意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物
1 は従来のもものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 I 表に示す。

実験例 J

コブアブラムシ(Myzus)試験

溶 媒: アセトン 3 重量部

乳化剤: アルキルアリールポリグリコールエーテ
ル 1 重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、
活性化合物 1 重量部を上記量の乳化剤を含有する
上記量の溶媒と混合し、この濃厚物を水で希釈し
て所望の濃度にした。

コブアブラムシ(Myzus persicae)にひどく
感染したキャベツ植物(Brassica oleracea)
に上記活性化合物の調剤をしたたり落ちる程度に
ぬれるまで噴霧した。

一定期間後、死滅の程度を%として測定した。
この試験において、100%はすべてのアブラム
シが死滅したことを意味し; 0%はアブラムシが
全く死滅しなかったことを意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物
1 は従来のもものと比較した優れた作用を示す。

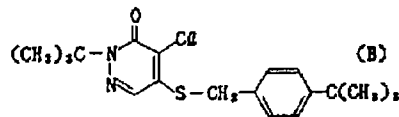
その結果を第 J 表に示す。

第J表

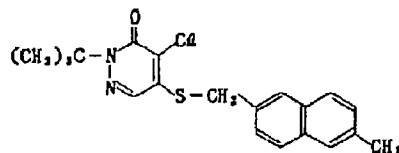
(植物損傷昆虫)

コブアブラムシ (Myzus) 試験

活性化合物	濃度、%	6日後の死滅度、%
-------	------	-----------



(公知) 0.02 50



(1) 0.02 90

実施例 K

フリオチス-アルミグラ (Heliothis armigera)

(コットン・ボール・ワーム) の卵群に対する殺

卵作用

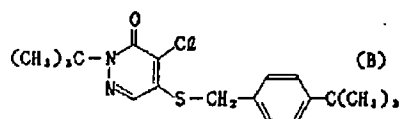
溶 媒: ジメチルホルムアミド 7 重量部

第K表

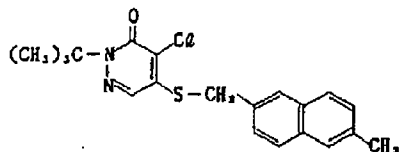
(植物損傷昆虫)

ヘリオチス-アルミグラ (Heliothis armigera)
の卵群に対する殺卵作用

活性化合物	活性化合物 濃度、%	6日後の死滅度、%
-------	---------------	-----------



(公知) 0.1 44



(1) 0.1 100

実施例 L

ナミハダニ (Tetranychus) 試験 (OP-耐性)

溶 媒: ジメチルホルムアミド 3 重量部

乳化剤: アルキルアリールポリグリコールエーテ

ル 1 重量部

乳化剤: アルキルアリールポリグリコールエー
ル 1 重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、
活性化合物 1 重量部を上記量の溶媒及び上記量の
乳化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈し
て所望の濃度にした。

濾紙上の 2 日目の卵の群を封鎖したペトリ皿中
に置いた所望の濃度の活性化合物の調製物中に 3
0 秒間浸漬し、そして実験室中にて長期条件下で
8 日間保持した。効果を評価する基準は未処理の
卵群と比較したふ化阻止率であった。

この試験において、例えば製造実施例の化合物
1 は従来のものと比較した優れた作用を示す。

その結果を第 K 表に示す。

活性化合物の適当な処方物を調製するために、
活性化合物 1 重量部を上記量の溶媒及び上記量の
乳化剤と混合し、そして濃厚物を水で所望の濃度
に希釈した。

すべての発育の段階において普通のスパイダー・
マイトまたはナミハダニ (Tetranychus urtica
e) に重大に感染した豆植物 (Phaseolus vulg
aris) を所望の濃度の活性化合物の調製物中に浸
漬することにより処理した。

所定の期間後、%における損滅度を測定した。
100%はすべてのスパイダー・マイトが死滅し
たことを意味し; 0%はスパイダー・マイトが全
く死滅しなかったことを意味する。

この試験において、例えば製造例の化合物 1 は
従来のものと比較して優れた作用を示す。

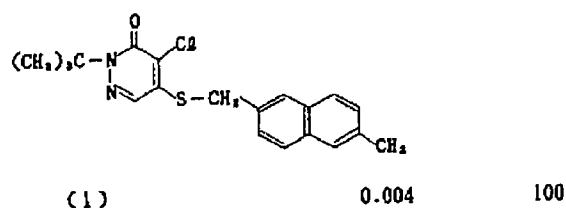
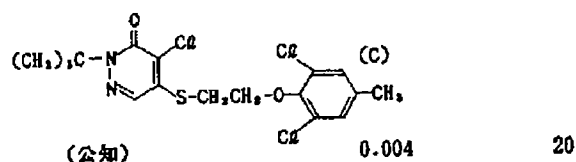
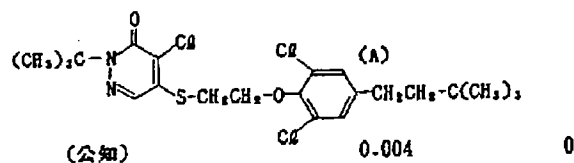
その結果を第 L 表に示す。

第K表

(植物損傷ダニ)

ナミハダニ (Tetranychus) 試験(OP耐久)

活性化合物	活性化合物濃度, %	6日後の死滅度, %
(公知)	0.004	0
(公知)	0.004	20
(1)	0.004	100



本発明の主たる特徴及び態様は以下のとおりで

Xは酸素または硫黄を表わし、そして

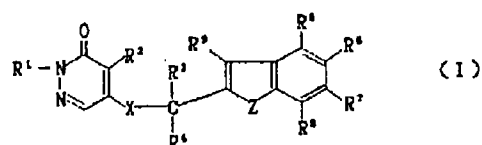
Zは式 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ の基を表わす、

の置換されたピリダジノン。

2. R^1 が炭素原子1~8個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを表わすか、炭素原子1~6個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキルを表わすか、或いは各々随時同一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよく、各々の場合にシクロアルキル部分における適当な置換基には炭素原子1~4個を有するアルキルまたはハロゲンがある炭素原子3~7個を有するシクロアルキルまたはシクロアルキル部分に炭素原子3~7個及び直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル部分に炭素原子1~4個を有するシクロアルキルアルキルを表わし; R^1 が更にアリール部分に炭素原子6~10個及び直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル部分に炭素原子1~4個を有し、且つ随時同一もしくは相異なる置換基で1または多置

ある。

1. 一般式 (I)



式中、 R^1 はアルキルまたはハロゲノアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルアルキルを表わすか、或いは随時置換されていてもよいアラルキルを表わし、

R^2 はハロゲンまたはアルキルを表わし、

R^3 及び R^4 は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は相互に独立して各々水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲノアルキル、アルコキシ、ハロゲノアルコキシ、アルキルチオまたはハロゲノアルキルチオを表わし、

置換されていてもよく、その際に適当なアリール置換基にはハロゲン、シアノ、ニトロ、各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1~4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ、或いは各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1~4個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1~9個を有するハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシまたはハロゲノアルキルチオを表わし、 R^2 がフッ素、塩素、臭素またはヨウ素を表わすか、或いは炭素原子1~4個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを表わし、 R^3 及び R^4 が相互に独立して各々水素を表わすか、或いは炭素原子1~4個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを表わし、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 が相互に独立して各々水素またはハロゲンを表わすか、各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1~4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオを表わすか、或いは各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1~4個を有し、且つ各

々同一もしくは相異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシまたはハロゲノアルキルチオを表わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ の基を表わす。上記1に記載の一般式(I)の置換されたピリダジノン。

3. R^1 がメチル、エチル、 n -もしくは i -プロピルまたは n -、 i -、 s -もしくは t -ブチルを表わすか、直鎖状もしくは分枝鎖状のペンチルを表わすか、直鎖状もしくは分枝鎖状のヘキシルを表わすか、炭素原子1~4個及びフッ素原子1~5個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のフルオロアルキルを表わすか、各々随時フッ素、塩素、メチル及び/またはエチルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1~5置換されていてもよいシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロプロピルメチル、シクロプロピルエチル、シクロプロピルプロピルまたはシクロヘキシルメチルを表わすか、或いは随時同一もしくは

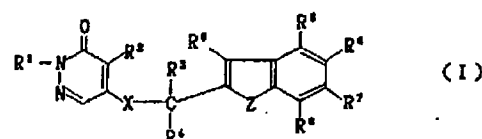
る、上記1に記載の一般式(I)の置換されたピリダジノン。

4. R^1 がメチル、エチル、 i -プロピル、 i -ブチル、 t -ブチル、 i -アミル、 t -アミル、ジフルオロ- i -ブチルまたはトリフルオロ- i -ブチルを表わすか、シクロペンチルまたはシクロヘキシルを表わすか、各々随時フッ素、塩素及び/またはメチルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1~5置換されていてもよいシクロプロピルメチルまたはシクロプロピルエチルを表わすか、或いは随時フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、メトキシ、メチルチオ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1または2置換されていてもよいベンジルを表わし、 R^2 が塩素、臭素、メチルまたはエチルを表わし、 R^3 及び R^4 が相互に独立して各々水素またはメチルを表わし、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 が相互に独立して各々水素、フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、

は相異なる置換基で1~3置換されていてもよく、その際に適当な置換基にはフッ素、塩素、臭素、シアノ、ニトロ、メチル、エチル、 n -もしくは i -プロピル、 n -、 i -、 s -もしくは t -ブチル、メトキシ、エチキシ、 n -もしくは i -プロポキシ、メチルチオ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオがあるベンジルを表わし、 R^2 がフッ素、塩素、臭素、メチル、エチルまたは n -もしくは i -プロピルを表わし、 R^3 及び R^4 が相互に独立して各々水素、メチルまたはエチルを表わし、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 が相互に独立して各々水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、メチル、エチル、 n -もしくは i -プロピル、 n -、 i -、 s -もしくは t -ブチル、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、メトキシ、エトキシまたはメチルチオを表わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ を表わすことを特徴とす

トリフルオロメトキシ、 n -、 i -、 s -もしくは t -ブチル、トリフルオロメチル、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、メトキシまたはエトキシを表わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ を表わすことを特徴とする、上記1に記載の一般式(I)の置換されたピリダジノン。

5. 一般式



式中、 R^1 はアルキルまたはハロゲノアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルアルキルを表わすか、或いは随時置換されていてもよいアラルキルを表わし、

R^2 はハロゲンまたはアルキルを表わし、

R^2 及び R^4 は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、

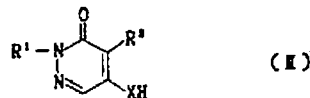
R^6 、 R^8 、 R^7 、 R^3 及び R^5 は相互に独立して各々水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲンアルキル、アルコキシ、ハロゲンアルコキシ、アルキルチオまたはハロゲンアルキルチオを表わし、

Xは酸素または硫黄を表わし、そして

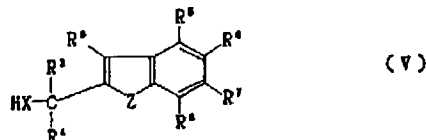
Zは式 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ の基を表わす、

の置換されたピリダジノンを製造する際に、

(a) 式 (II)



式中、X、 R^1 及び R^3 は上記の意味を有する、の5-ヒドロキシ-または5-メルカプトピリダジノンを適当ならば希釈剤の存在下及び適当ならば反応補助剤の存在下で式 (III)



式中、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^7 、 R^5 、 R^3 及びZは上記の意味を有する、のアラルキルアルコールまたはアラルキルチオールと反応させることを特徴とする、一般式 (I) の置換されたピリダジノンの製造方法。

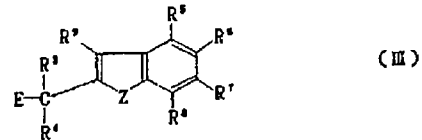
6. 少なくとも1つの式 (I) の置換されたピリダジノシを含むことを特徴とする、殺虫剤。

7. 式 (I) の置換されたピリダジノンを動物性有害生物及び/またはその生育地に作用させることを特徴とする、動物性有害生物の防除方法。

8. 動物性有害生物を除去する際の式 (I) の置換されたピリダジノンの使用。

9. 式 (I) の置換されたピリダジノンを増量剤及び/または表面活性剤と混合することを特徴とする、有害生物防除剤の製造方法。

10. 式 (Va)

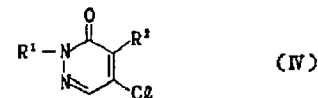


式中、Eは電子吸引性離脱基を表わし、そして

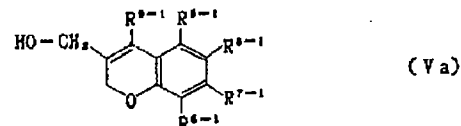
R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^7 、 R^3 、 R^5 及びZは上記の意味を有する、

のアルキル化剤と反応させるか、または

(b) 式 (IV)



式中、 R^1 及び R^3 は上記の意味を有する、の5-クロロピリダジノンを適当ならば希釈剤の存在下及び適当ならば反応補助剤の存在下で式 (V)



式中、 R^{2-1} 、 R^{4-1} 、 R^{6-1} 、 R^{8-1} 及び R^{3-1} は相互に独立して各々の場合に水素；ハロゲン例えば好ましくはフッ素、塩素または臭素；各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1~4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ例えば好ましくはメチル、エチル、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、メトキシ、エトキシまたはメチルチオ；並びに各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1~4個及び各々の場合に同一もしくは相異なるハロゲン原子1~9個を有するハロゲンアルキル、ハロゲンアルコキシまたはハロゲンアルキルチオ例えば好ましくはトリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオを表わすが；但し置換基は

すべて同時には水素を脱わさない、
のアルコール。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフ
ト

代理人 弁理士 小田島 平 吉



第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号
C 07 D 311/58		7375-4C
405/12		6742-4C
409/12		6742-4C

優先権主張	⑥1989年7月18日	⑦西ドイツ(DE)	⑧P3923659.5
⑨発明者	ウルリケ・バヘンドル	ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクーゼン3・ヘルマ フーノイマン	ン-レンス-ジユトラーセ 16

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C O 7 D 409/12